

焦化脱硫废液醇处理法工艺研究

徐冬梅, 王宏, 高军*, 苑广凤, 周晓文, 纪道玉

(山东科技大学, 山东青岛266510)

摘要: 焦化脱硫废液主要含硫氰酸铵、硫代硫酸铵和硫酸铵。从预处理后的脱硫废液浓缩副盐入手, 首先采用醇溶剂溶解其中的硫氰酸铵, 对其进行过滤, 将滤液浓缩干燥得到硫氰酸铵产品; 然后将滤饼加水溶解, 并加入氧化钙, 将硫酸铵转化为硫酸钙, 之后将滤液浓缩干燥得到硫代硫酸铵产品。采用该工艺流程对脱硫废液处理, 得到的硫氰酸铵产品纯度达98%以上, 硫代硫酸铵产品纯度达96%以上。分别采用甲醇、乙醇溶剂对浓缩副盐进行处理, 并通过对比, 确定了最佳分离溶剂及操作条件。

关键词: HPF; 脱硫废液; 提盐

中图分类号: TQ522.5

文献标志码: B

文章编号: 0253-4320(2015)11-0064-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2015.11.015

Treatment of coking desulfurization wastewater by using alcohols

XU Dong-mei, WANG Hong, GAO Jun*, YUAN Guang-feng, ZHOU Xiao-wen, JI Dao-yu

(Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266510, China)

Abstract: The desulphurization wastewater from coking process mainly contains ammonium thiocyanate, ammonium thiosulfate and ammonium sulfate. After pretreatment, alcohols are firstly used to dissolve ammonium thiocyanate component. The filtration, concentration and drying steps are then employed to achieve pure ammonium thiocyanate. Subsequently, the filtrated cake is dissolved by water to convert ammonium sulfate into calcium sulfate through adding calcium oxide. The ammonium thiosulfate product is then obtained after filtration, concentration and drying. The desulfurization wastewater is also treated by the technology addressed above. The purity of obtained ammonium thiocyanate and ammonium thiosulfate products is over 98% and 96%, respectively. Ethanol and methanol are chosen to separate the concentrate of the desulfurization wastewater. The optimum solvent and the operating conditions are determined by comparison.

Key words: HPF; desulfurization wastewater; separation of salts

氨法 HPF 脱硫工艺产生的脱硫废液处理一直是困扰焦化厂的一大难题。副盐在系统中不断积累, 在含盐质量浓度达到 250 g/L 以后, 脱硫效率会降低, 必须排放一部分, 再补充新的脱硫液, 排出的一部分则作为脱硫废液排出。脱硫废液中含有大量的硫氰酸铵以及硫代硫酸铵。国内硫氰酸铵产品纯度在 98% 以上的市场价格高达 6 000 元/t, 而纯度为 90% 硫氰酸铵市场价格仅为 1 000 元/t, 因此实现脱硫废液中硫氰酸铵的高纯度回收显得尤为重要。国内外处理脱硫废液的方法主要有蒸发结晶法、氧化分解法、酸分解法、电渗析法以及将脱硫废液直接排放到煤场等。近年来一些学者对脱硫废液回收提出了一些新的方法, 王丽英等^[1]采用三元相图法提盐, 利用多种化合物水溶液的相图, 将其中某种成分调至结晶区域, 从而获得某种产品, 实现了焦化厂脱硫废液的再循环利用, 取得了一定的经济效益, 但存在所得产品的纯度不高的问题; 王晓辉等^[2]采用添加硫酸铜的方法生成硫氰酸亚铜, 为企业获取了一定的经济效益, 脱硫废液中的硫代硫酸

铵仍然可以继续回收利用; 吴雅静、Na Yin^[3-4]利用改进的膜分离技术, 有效解决了硫堵塞膜孔的问题, 实现了脱硫废液的回收利用; 马瑞进等^[5]采用喷雾干燥法对脱硫废液直接进行处理, 得到干燥的混合产品, 该工艺过程简单, 获得干燥产品速度快, 能够实现大规模的生产, 但并未对副盐各成分进行进一步的分离; 刘显清等^[6]利用化学沉淀结合 Fenton 法对脱硫废液进行处理, 有效地降低了脱硫废液的 COD, 而且对脱硫废液中的硫化物、硫氰化物、氰化物能够有效地去除; 王芳^[7]采用加入 SAC 催化剂的方法, 利用空气中的氧气将硫代硫酸铵转化为硫酸铵, 硫氰酸铵与硫酸铵溶解度相差较大, 然后采用蒸发结晶, 回收脱硫废液中的硫氰酸铵及硫酸铵, 经过重结晶提纯, 得到纯度为 97% 的硫氰酸铵产品; Jia-jia Deng 等^[8]设计了新的脱硫废液蒸发处理装置, 并通过模拟与实践测试了其可行性, 有效降低了脱硫废液造成的污染, 但并未对脱硫废液处理彻底。

脱硫废液的处理方法要么工艺流程过于复杂, 工业生产成本较高, 要么存在所得产品纯度不高的

收稿日期: 2015-04-22

作者简介: 徐冬梅(1975-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为化工分离工程、过程模拟与优化, xudongmei.cn@163.com; 高军(1968-), 男, 博士后, 教授, 研究方向为化工分离工程, 通讯联系人, gao@sdust.edu.cn。

问题,对此笔者提出了脱硫废液的醇处理回收工艺,流程简便易于工业化,对浓缩副盐回收彻底,能实现副盐中硫氰酸铵以及硫代硫酸铵高纯度的回收,并为企业带来可观的经济效益。

1 实验部分

1.1 原料、试剂及仪器

原料及试剂:某焦化厂预处理后的脱硫废液浓缩副盐,其主要的成分为硫氰酸铵、硫代硫酸铵、硫酸铵; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 Na_2CO_3 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 KI 、 H_2SO_4 、冰醋酸、甲醇、无水乙醇等试剂均为分析纯

仪器:2XZ-4B旋片式真空泵,临海市永昊真空设备有限公司生产;DHG-9030烘箱,上海精宏实验设备有限公司生产;旋转蒸发仪,上海亚荣生化仪器厂生产。

1.2 实验方法

1.2.1 脱硫废液浓缩副盐成分的测定

(1)硫氰酸铵的测定:按照 GB/T 660—1992 标准进行测定。

(2)硫代硫酸铵的测定:按照 GBT 20433—2006 标准进行测定。

(3)硫酸铵含量的测定:按照 GB/T 15817—1995 标准进行测定。

(4)含水量的测定:按照 GB/T 15817—1995 标准进行测定。

1.2.2 工艺流程

根据硫氰酸铵易溶于醇,而硫代硫酸铵及硫酸铵不溶于醇的性质,设计了流程图,如图 1 所示。

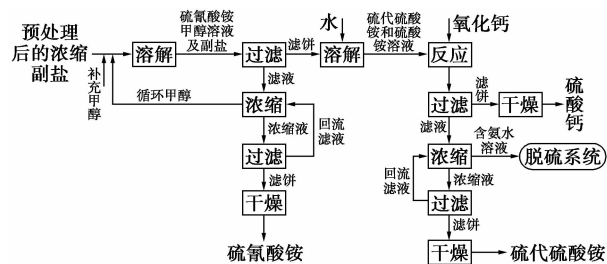


图 1 脱硫废液副盐分离工艺流程

1.2.3 脱硫废液浓缩副盐的分离

(1)硫氰酸铵的分离:取 100 g 经预处理后的某焦化厂脱硫废液浓缩副盐与适量溶剂于一定温度下混合搅拌 0.5 h,待硫氰酸铵完全溶解后进行抽滤操作,得到含硫酸铵和硫代硫酸铵的混合盐滤饼以及含硫氰酸铵的滤液;将含硫氰酸铵的滤液于常压下蒸发,蒸发出的醇溶剂循环使用,将浓缩后的硫氰酸铵溶液进行过滤,将滤饼于 100℃ 下干燥 3 h,得到

硫氰酸铵产品。

(2)硫代硫酸铵的分离:将含硫酸铵和硫代硫酸铵的混合盐滤饼溶于适量水中,加入适量氧化钙搅拌反应 0.5 h,然后进行抽滤操作,得到含硫酸钙的滤饼和含硫代硫酸铵的水溶液;将含硫代硫酸铵的水溶液于真空度 21.33 kPa,温度为 70℃ 下蒸发浓缩,将蒸发出冷凝的氨水溶液补充至焦炉煤气的脱硫系统中,将浓缩液进行过滤,滤饼于 70℃ 下鼓风干燥 4 h,得到硫代硫酸铵产品。

(3)将硫酸钙滤饼于 110℃ 下干燥 2 h,得到硫酸钙产品。

2 实验结果及讨论

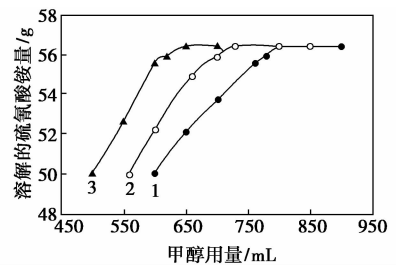
2.1 脱硫废液浓缩副盐分析结果

根据 1.2.1 中所述的测定标准,测得某焦化厂脱硫废液预处理后浓缩副盐中含硫氰酸铵约为 56.67%,硫代硫酸铵约为 18.63%,硫酸铵约含 11.53%,水含量约为 10.03%,其他成分含量约 3%。

2.2 硫氰酸铵的分离结果与讨论

2.2.1 甲醇用量对溶解硫氰酸铵的影响

甲醇用量对溶解硫氰酸铵的影响如图 2 所示。



1—15℃;2—30℃;3—50℃

图 2 甲醇最佳用量

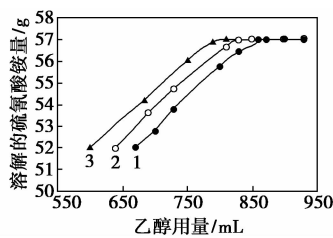
通过单因素实验得如下结论:随甲醇用量的增加,溶解硫氰酸铵的量呈上升趋势,当达到最大值时,硫氰酸铵的量趋于恒定,以此确定甲醇的最佳用量;甲醇的最佳用量,随甲醇的溶解温度的升高而减小,平均每升高 10℃ 甲醇用量减少 50 mL/(100 g 浓缩副盐);温度超过 50℃,虽然单位体积甲醇溶解硫氰酸铵的量增加,但甲醇挥发量增加,同时由于溶解温度的升高能耗变高,甲醇的最佳用量没有明显减少,所以确定溶解的最佳温度为 50℃;50℃ 甲醇的最佳用量为 620 mL/(100 g 浓缩副盐)。

2.2.2 乙醇的用量对溶解硫氰酸铵的影响

乙醇的用量对溶解硫氰酸铵的影响如图 3 所示。

由图 3 可知,硫氰酸铵的量随乙醇用量的增加

呈上升趋势,在达到最大值时,硫氰酸铵的量趋于恒定,但温度对乙醇溶解硫氰酸铵的影响与甲醇相比相对较小;同样处理 100 g 浓缩副盐,用乙醇分离得到的硫氰酸铵量稍多于由甲醇分离得到的硫氰酸铵量;50℃ 乙醇的最佳用量为 770 mL/(100 g 浓缩副盐)。



1—15℃;2—30℃;3—50℃

图 3 乙醇最佳用量

甲醇、乙醇溶剂分离对比分析:①在相同温度下,甲醇的最佳用量低于乙醇的最佳用量,50℃ 时甲醇的最佳用量比乙醇的最佳用量平均每 100 g 浓缩副盐节约约 150 mL;②预处理后的浓缩副盐中本身含有一定量的水,由于乙醇与水能够形成共沸,在对硫氰酸铵醇溶液进行浓缩蒸发时,蒸发出的循环利用的乙醇中必定溶有一部分水,因此在对新的浓缩副盐溶解时,会溶解副盐中的一部分水溶性成分,从而影响实验的数据。

2.3 硫代硫酸铵的分离结果与讨论

2.3.1 氧化钙用量对硫代硫酸铵的影响

氧化钙用量对硫代硫酸铵的影响如图 4 所示。

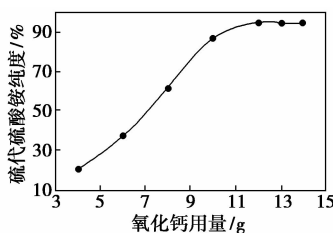


图 4 氧化钙最佳用量

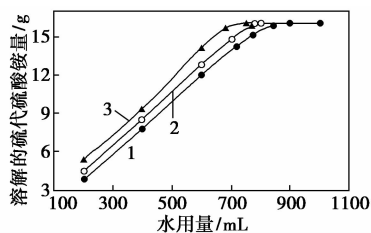
氧化钙与硫酸铵反应生成硫酸钙沉淀,经过滤、浓缩得硫代硫酸铵产品。由图 4 可知,硫代硫酸铵纯度随氧化钙的加入量增加不断升高,在达到最大值时,继续增加氧化钙用量,硫代硫酸铵纯度趋于恒定。原因是随氧化钙加入量的增加,硫酸铵逐渐接近反应完全,因此所得硫代硫酸铵产品纯度会不断升高,在达到最大值时,氧化钙的最佳用量为 12 g。

2.3.2 水用量对硫代硫酸铵的影响

水的用量对硫代硫酸铵的影响如图 5 所示。

由图 5 可知,溶解的硫代硫酸铵量随水的用量的增加呈上升趋势,当达到最大值,继续增加水的用

量,溶解的硫代硫酸铵量趋于恒定,以此确定水的最佳用量;同时随水溶解温度的升高,水用量略有减少,但水减少的用量不明显且能耗增加,因此,选择常温下溶解氧化钙,最佳水用量为 800 mL/(100 g 浓缩副盐)。



1—15℃;2—30℃;3—50℃

图 5 溶解硫代硫酸铵的最佳用水量

2.4 回收产品纯度计算

利用 1.2.2 所述的工艺流程,分别采用甲醇、乙醇的最佳工艺操作条件,对某焦化厂脱硫废液预处理后浓缩副盐进行分离,分别得到 5 组硫氰酸铵及硫代硫酸铵产品,并测定其纯度,如表 1、表 2 所示。

表 1 硫氰酸铵纯度 %

溶剂	1	2	3	4	5
甲醇	98.05	98.20	97.81	98.10	98.02
乙醇	96.07	95.88	96.21	96.51	95.75

表 2 硫代硫酸铵纯度 %

溶剂	1	2	3	4	5
甲醇	96.21	95.51	96.36	96.12	96.66
乙醇	96.16	96.87	96.76	96.06	96.34

由甲醇分离得到的硫氰酸铵纯度平均达 98% 以上,由乙醇分离得到的硫氰酸铵纯度平均达 95% 以上;由甲醇、乙醇分离得到的硫代硫酸铵纯度平均达 96% 以上。原因是乙醇与水能够形成共沸,循环利用的乙醇中必定含有一定量的水,对新的浓缩副盐进行分离时,在溶解硫氰酸铵的同时会溶解一部分水溶性成分,从而影响分离得到硫氰酸铵产品的纯度。

3 结论

利用醇溶剂分离回收脱硫废液浓缩副盐中的硫氰酸铵、硫代硫酸铵的方法,工艺流程操作简单,能够得到纯度较高的硫氰酸铵、硫代硫酸铵产品,不仅解决了脱硫废液浓度升高对脱硫效率的严重影响及厂区环境污染严重的问题,而且能够为企业获取可观的经济效益。

(下转第 68 页)

1.2 实验仪器

转矩流变仪, XSS-300 型, 上海橡塑成型有限公司生产; 塑料注射成型机, SA900/260 型, 宁波海天塑机集团有限公司生产; 综合热分析仪, STA409PC 型, 德国耐驰仪器公司生产; 锥形量热仪, Stanton Redcroft 型, 英国 FTT 公司生产; 万能试验机, UTM4204 型, 珠海三思试验设备有限公司生产。

1.3 实验过程

表 1 各木塑复合材料原料配比(质量分数) %

样品	木粉	PE-g-MAH	HDPE	聚硼硅氧烷	SiO ₂	APP
A1	50	8	42	—	—	—
A2	50	8	42	3	—	—
A3	50	8	42	5	—	—
A4	50	8	42	8	—	—
A5	50	8	42	10	—	—
B1	50	8	42	8	1	—
B2	50	8	42	8	2	—
B3	50	8	42	8	5	—
B4	50	8	42	8	8	—
C1	50	8	42	8	—	5
C2	50	8	42	8	—	10
C3	50	8	42	8	—	15
C4	50	8	42	8	—	20

将木粉在 110℃ 烘干 8 h, 至含水质量分数 < 2%。按表 1 配方称取一定量干木粉、自制甲基苯基聚硼硅氧烷阻燃剂、高密度聚乙烯、PE-g-MAH 和其他助剂等, 在容器中初步混合后加入转矩流变仪中, 于 175℃ 熔融混炼均匀, 然后冷却破碎, 制得破碎料。将破碎料加入注塑机进行注塑, 制得木塑复合材料试样。

1.4 性能测试与表征

利用综合热分析仪分析复合材料的热失重情况, 升温速率为 10℃/min, N₂ 气氛。

按照 ISO 5660, 利用锥形量热仪测定复合材料的燃烧性能, 水平辐射强度为 35 kW/m², 试样尺寸为 100 mm × 100 mm × 2 mm。

按照 GB/T 1040—2006、GB/T 9341—2006, 利用万能材料试验机分别测定复合材料的拉伸强度、弯曲强度。

按照 GB/T 1043.1—2008, 利用冲击试验机测定复合材料的简支梁缺口冲击强度。

2 结果与讨论

2.1 热失重分析

对阻燃木塑体系进行热失重分析以了解阻燃剂对木塑复合材料热降解过程的影响, 结果如表 2 和图 1 所示。

(上接第 66 页)

(1) 用甲醇分离得到的硫氰酸铵纯度高于用乙醇分离得到的硫氰酸铵纯度, 由甲醇分离得到的硫氰酸铵纯度达 98% 以上, 硫代硫酸铵产品纯度达 96% 以上。

(2) 甲醇的最佳用量受温度影响较大, 乙醇的最佳用量受温度影响不明显, 50℃ 时甲醇的最佳用量明显低于乙醇的用量。由室温每升高温度 10℃, 甲醇的最佳用量约减少 50 mL/(100 g 浓缩副盐)。

(3) 得出最佳工艺条件: 最佳溶剂为甲醇, 溶解的最佳温度为 50℃, 甲醇的最佳用量为 620 mL/(100 g 浓缩副盐), 减压操作真空度为 21.33 kPa, 氧化钙最佳用量为 12 g/(100 g 浓缩副盐), 最佳用水量为 800 mL/(100 g 浓缩副盐)。

参考文献

[1] 王丽英, 李林, 刘汉锐. 三元相图分盐法处理焦炉煤气 HPF 脱硫

废液实践[J]. 鞍钢技术, 2013, (4): 59-62.

[2] 王晓晖, 庄燕, 徐晓. 焦化脱硫废液回收硫氰酸亚铜试验[J]. 化工生产与技术, 2011, (5): 49-51.

[3] 吴雅静. 膜分离法处理脱硫废液的研究[J]. 硫磷设计与粉体工程, 2014, (2): 16-19.

[4] Yin Na, Zhong Zhaoxiang, Xing Weihong. Ceramic membrane fouling and cleaning in ultrafiltration of desulfurization wastewater[J]. Desalination, 2013, 319: 92-98.

[5] 马瑞进, 王啸宇, 马建国, 等. 喷雾干燥法脱硫废液提盐可行性研究[J]. 干燥技术与设备, 2013, (4): 47-50.

[6] 刘显清, 吴海珍, 李国保, 等. 化学沉淀结合 Fenton 法预处理脱硫废液的原理与效果分析[J]. 环境化学, 2012, (10): 1527-1534.

[7] 王芳. 焦炉煤气脱硫废液资源化处理研究[D]. 吉林: 东北师范大学, 2012.

[8] Deng Jia-jia, Pan Liang-ming, Chen De-qi, et al. Numerical simulation and field test study of desulfurization wastewater evaporation treatment through flue gas. [J]. Water Sci Technol, 2014, 70(7): 1285-1291. ■